

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :**C07D 249/12, 401/06, 405/06, A01N  
43/653

A1

**(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/16048****(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:**

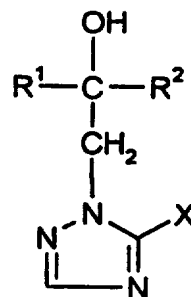
30. Mai 1996 (30.05.96)

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP95/04392**(22) Internationales Anmeldedatum:** 8. November 1995 (08.11.95)**(30) Prioritätsdaten:**

P 44 41 354.8	21. November 1994 (21.11.94)	DE
195 26 918.7	24. Juli 1995 (24.07.95)	DE
195 28 046.6	31. Juli 1995 (31.07.95)	DE

**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):** BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen  
(DE).**(72) Erfinder; und****(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** JAUTELAT, Manfred  
[DE/DE]; Müllersbaum 28, D-51399 Burscheid (DE). TIE-  
MANN, Ralf [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 5,  
D-51375 Leverkusen (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE];  
Kosenberg 10, D-40721 Hilden (DE). HÄNSSLER, Gerd  
[DE/DE]; Am Arenzberg 58a, D-51381 Leverkusen (DE).  
STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595  
Düsseldorf (DE).**(74) Gemeinsamer Vertreter:** BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).**(81) Bestimmungsstaaten:** AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ,  
FI, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK,  
UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.***(54) Title:** MICROBICIDAL TRIAZOLYL DERIVATIVES**(54) Bezeichnung:** MIKROBIZIDE TRIAZOLYL-DERIVATE**(57) Abstract**

The invention pertains to triazolyl derivatives of formula (I), in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are the same or different and stand for optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted cycloalkyl, optionally substituted aralkyl, optionally substituted aralkenyl, optionally substituted aroxyalkyl, optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl and X stands for -SH, -SR<sup>3</sup>, -SO-R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>-R<sup>3</sup> or -SO<sub>3</sub>H, where R<sup>3</sup> is alkyl optionally substituted by fluorine and/or chlorine, alkenyl optionally substituted by fluorine and/or chlorine, optionally substituted aralkyl or optionally substituted aryl, as well as their acid addition salts and metallic salt complexes. The invention also pertains to methods for preparing the new substances and their use as microbicides in plant protection and material protection.

**(57) Zusammenfassung**

Triazolyl-Derivate der Formel (I), in welcher R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aroxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl stehen und X für die Gruppierungen -SH, -SR<sup>3</sup>, -SO-R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>-R<sup>3</sup>, oder -SO<sub>3</sub>H steht, worin R<sup>3</sup> für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe, mehrere Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffe und deren Verwendung als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

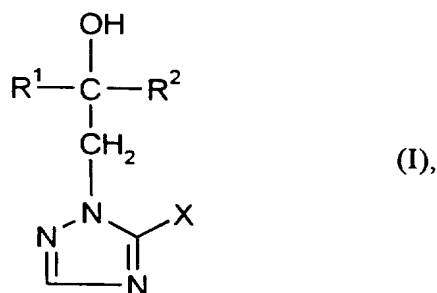
AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

# MIKROBIZIDE TRIAZOLYL-DERIVATE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Triazolyl-Derivate, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Mikrobizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß zahlreiche Hydroxyethyl-azolyl-Derivate fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP-A 0 015 756, EP-A 0 040 345, EP-A 0 052 424, EP-A 0 061 835 und EP-A 0 297 345). Die Einsetzbarkeit dieser Stoffe ist jedoch in manchen Fällen nicht immer befriedigend.

Es wurden nun neue Triazolyl-Derivate der Formel



in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aroxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl stehen und

$\text{X}$  für die Gruppierungen  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SR}^3$ ,  $-\text{SO}-\text{R}^3$ ,  $-\text{SO}_2-\text{R}^3$  oder  $-\text{SO}_3\text{H}$  steht, worin

$\text{R}^3$  für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkenyl,

- 2 -

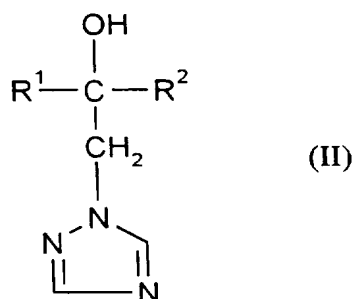
gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe gefunden.

Diejenigen erfindungsgemäßen Stoffe, in denen  $R^1$  und  $R^2$  verschieden sind, enthalten ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom. Sie können daher in optischen Isomerenformen anfallen. Die vorliegende Erfindung betrifft sowohl die einzelnen Isomeren als auch deren Gemische.

Weiterhin wurde gefunden, daß man Triazolyl-Derivate der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe erhält, wenn man

10 a) Hydroxyethyl-triazole der Formel



in welcher

$R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

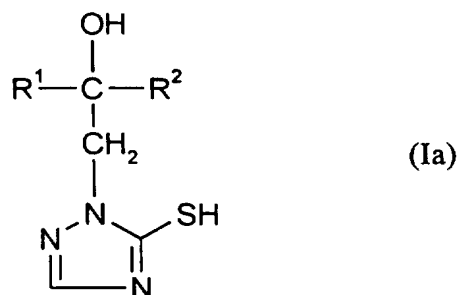
15  $\alpha$ ) nacheinander mit starken Basen und Schwefel in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und dann mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure hydrolysiert,

oder

20  $\beta$ ) mit Schwefel in Gegenwart eines hoch siedenden Verdünnungsmittels umgesetzt und dann gegebenenfalls mit Wasser sowie gegebenenfalls mit Säure behandelt,

- 3 -

und gegebenenfalls die nach den Varianten ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) entstehenden Verbindungen der Formel



in welcher

5  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogen-Verbindungen der Formel

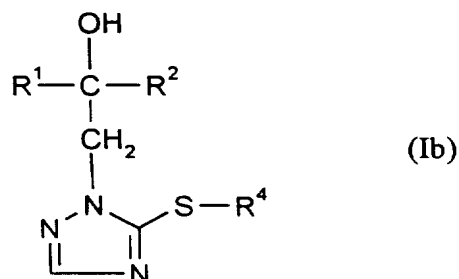


in welcher

10  $\text{R}^4$  für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkenyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

15 in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel



- 4 -

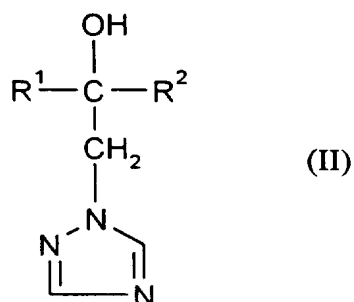
in welcher

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Oxidationsmitteln in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

- 5      b)      Hydroxyethyl-triazole der Formel



in welcher

$R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

nacheinander mit starken Basen und Diaryl-disulfiden der Formel

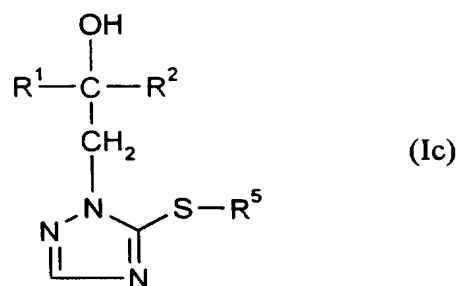


in welcher

$R^5$  für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel

- 5 -



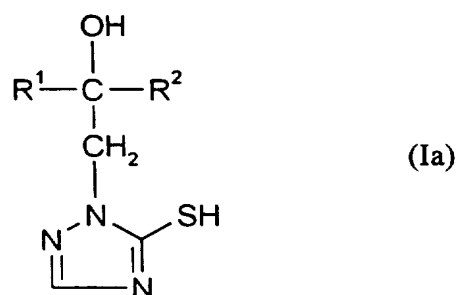
in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^5$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Oxidationsmitteln in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

5 oder

c) Triazolyl-Derivate der Formel



in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 mit Kaliumpermanganat in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

und gegebenenfalls anschließend an die erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Triazolyl-Derivate der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe sehr gute mikrobizide  
 15 Eigenschaften aufweisen und sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Material-

- 6 -

schutz zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, wie Fungi, verwenden lassen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Stoffe eine bessere mikrobi-  
zide Wirksamkeit, insbesondere fungizide Wirksamkeit, als die konstitutionell ähn-  
5 lichsten Verbindungen gleicher Wirkungsrichtung.

Die erfindungsgemäßen Triazolyl-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

R<sup>1</sup> steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6  
Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder  
10 verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4  
Kohlenstoffatomen, Alkoximino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxy-  
teil und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

oder  
für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
15 wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden  
substituiert sein kann durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

oder  
für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste  
20 einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann  
durch Halogen, Cyano und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder  
für Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Koh-  
lenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei der  
25 Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substi-  
tuiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen  
oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlen-  
stoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halo-  
30 genalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder



verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

5

oder

10

für Aralkenyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkenylteil, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

15

oder

20

für Aroxyalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Oxyalkylteil, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

25

•

30

oder

5 für Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder  
15 für einen gegebenenfalls benzanellierten fünf- oder sechsgliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Schwefel und/oder Sauerstoff, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- oder Chloratomen, Formyl, Dialkoxymethyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jeder Alkoxygruppe, Acyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano.

25  $R^2$  steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoximino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

oder

für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

5 oder

für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder

10 für Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5  
15 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder  
20 Cyano,

oder

25 für Aralkenyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkenylteil, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder  
30 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy,

Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder

5 für Aroxyalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Oxyalkylteil, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituirt sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder

20 für Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituirt sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder

für einen gegebenenfalls benzanellierten fünf- oder sechsgliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Schwefel und/oder Sauerstoff, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleich-

- artig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- oder Chloratomen, Formyl, Dialkoxymethyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jeder Alkoxygruppe, Acyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano.
- 5
- 10
- X steht auch vorzugsweise für die Gruppierungen  $-SH$ ,  $-SR^3$ ,  $-SO-R^3$ ,  $-SO_2-R^3$  oder  $-SO_3H$ .
- 15
- $R^3$  steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,
- oder
- für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,
- 20
- oder
- für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei jeder dieser Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen,
- 25
- oder
- für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen.
- 30

- R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Alkoximino mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl,
- 5
- oder
- für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl
- 10
- oder
- für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und/oder tert.-Butyl,
- 15
- oder
- für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,
- 20
- 25
- oder
- für Phenylalkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkenylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,
- 30

oder

5 für Phenoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Oxyalkylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

oder

10 für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

oder

20 für Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Pyrrolyl, Furanyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Triazinyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Chinazolinyl, Indolyl, Benzothienyl, Benzofuranyl, Benzothiazolyl oder Benzimidazolyl, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxyalkinyl mit 4 bis 25 6 Kohlenstoffatomen, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano, Formyl, Dimethoxymethyl, Acetyl und/oder Propionyl.

30  $R^2$  steht besonders bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Alkoximino mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl,

- oder  
für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl,
- 5
- oder  
für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und/oder tert.-Butyl,
- 10
- oder  
für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinomethyl, Nitro und/oder Cyano,
- 15
- oder  
für Phenylalkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkenylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinomethyl, Nitro und/oder Cyano,
- 20
- 25
- oder  
für Phenoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Oxyalkylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluor-
- 30



methoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

oder

5 für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

10 oder

für Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Pyrrolyl, Furanyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Triazinyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Chinazolinyl, Indolyl, Benzothienyl, Benzofuranyl, Benzothiazolyl oder Benzimidazolyl, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxyalkinyl mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano, Formyl, Dimethoxymethyl, Acetyl und/oder Propionyl.

X steht auch besonders bevorzugt für die Gruppierungen -SH, -SR<sup>3</sup>, -SO-R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>-R<sup>3</sup> oder -SO<sub>3</sub>H.

25 R<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,

oder

30 für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,

oder

5 für Phenylalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei jeder dieser Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Trichlormethyl und/oder Trifluormethyl,

oder

für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Trichlormethyl.

10 R<sup>1</sup> steht ganz besonders bevorzugt für n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Methoximino, Ethoximino, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl,

15 oder

für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder

20 Cyclohexyl,

oder

für 1-Methyl-cyclohexyl, Cyclohexyl, 1-Chlor-cyclopropyl, 1-Fluor-cyclopropyl, 1-Methyl-cyclopropyl, 1-Cyano-Cyclopropyl, Cyclopropyl, 1-Methyl-cyclopentyl oder 1-Ethyl-cyclopentyl,

oder

5 für Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

oder

10 für Phenylalkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkenylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

oder

20 für Phenoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Oxyalkylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

25 oder

für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

30

oder

- 5 für Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Pyrrolyl, Furanyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Triazinyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Chinazolinyl, Indolyl, Benzothienyl, Benzofuranyl, Benzothiazolyl oder Benzimidazolyl, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxyalkinyl mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano, Formyl, Dimethoxymethyl, Acetyl und/oder Propionyl.
- 10
- 15  $R^2$  steht ganz besonders bevorzugt für n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Methoximino, Ethoximino, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl,
- 20 oder  
für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl,
- 25 oder  
für 1-Methyl-cyclohexyl, Cyclohexyl, 1-Chlor-cyclopropyl, 1-Fluor-cyclopropyl, 1-Methyl-cyclopropyl, 1-Cyano-cyclopropyl, Cyclopropyl, 1-Methyl-cyclopentyl oder 1-Ethyl-cyclopentyl,
- 30 oder  
für Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlor-

difluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

oder

5 für Phenylalkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkenylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

oder

15 für Phenoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Oxyalkylteil, wobei der Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

oder

20 für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano,

oder

30 für Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Pyrrolyl, Furanyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Triazinyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Chinazolinyl, Indolyl, Benzothienyl, Benzofuranyl, Benzothiazolyl oder Benzimidazolyl, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluormethoxy, Chlor-

- 20 -

difluormethylthio, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxyalkinyl mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximino-methyl, 1-Methoximinoethyl, Nitro und/oder Cyano, Formyl, Dimethoxymethyl, Acetyl und/oder Propionyl.

5        X        steht auch ganz besonders bevorzugt für die Gruppierungen -SH, -SR<sup>3</sup>, -SO-R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>-R<sup>3</sup> oder -SO<sub>3</sub>H.

          R<sup>3</sup>        steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder Propyl, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,

10        oder  
          für Allyl, But-2-en-yl oder But-3-en-yl, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor und/oder Chlor,

          oder  
15        für Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei jeder dieser Reste im Phenylteil einfach oder zweifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Tert.-Butyl, Trichlormethyl und/oder Trifluormethyl,

          oder  
20        für Phenyl, das einfach oder zweifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Trichlormethyl und/oder Trifluormethyl.

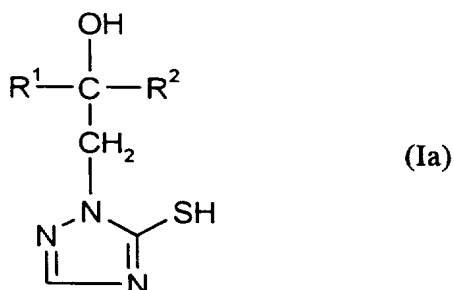
Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind auch Additionsprodukte aus  
Säuren und denjenigen Triazolyl-Derivaten der Formel (I), in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und X  
25        diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Substituenten als bevorzugt genannt wurden.

Zu den Säuren, die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure,  
30        mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B.

Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure, sowie Saccharin und Thiosaccharin.

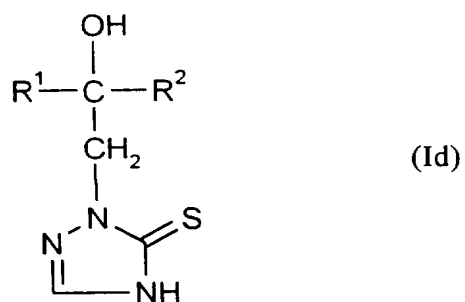
- 5 Außerdem bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Additionsprodukte aus Salzen von Metallen der II. bis IV. Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und denjenigen Triazolylderivaten der Formel (I), in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und X diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Substituenten als bevorzugt genannt wurden.
- 10 Hierbei sind Salze des Kupfers, Zinks, Mangans, Magnesiums, Zinns, Eisens und des Nickels besonders bevorzugt. Als Anionen dieser Salze kommen solche in Betracht, die sich von solchen Säuren ableiten, die zu physiologisch verträglichen Additionsprodukten führen. Besonders bevorzugte derartige Säuren sind in diesem Zusammenhang die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure
- 15 und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die erfindungsgemäßen Triazolylderivate der Formel (I), in denen X für eine -SH-Gruppe steht, können in der "Mercapto"-Form der Formel



- 20 oder in der tautomeren "Thiono"-Form der Formel

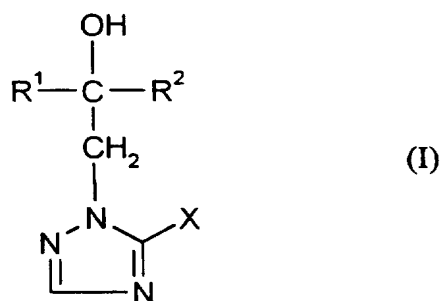
- 22 -



vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Mercapto"-Form aufgeführt.

5 Als Beispiele für erfindungsgemäße Stoffe seien die in der folgenden Tabelle aufgeführten Triazolyl-Derivate genannt.



**Tabelle 1**









R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
Cl—  —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SH
Cl—  —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>
Cl—  —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SO-CH <sub>3</sub>
Cl—  —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
Cl—  —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—S—CH <sub>2</sub> — 
Cl—  —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SO <sub>3</sub> H
Cl—  —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>

Tabelle 1 - Fortsetzung

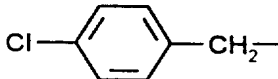
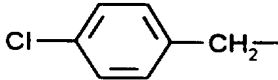
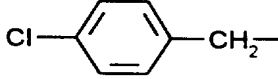
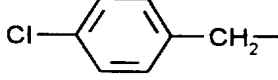
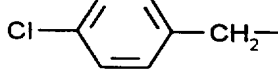

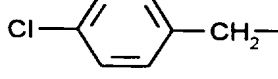
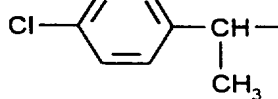
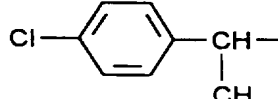
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SH
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SO-CH <sub>3</sub>
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-S-CH <sub>2</sub> - 
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SH
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>

Tabelle 1 - Fortsetzung

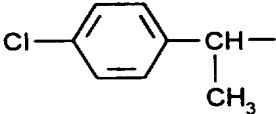
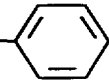
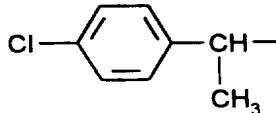

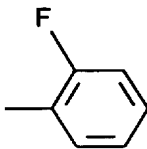
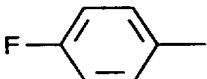
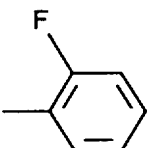
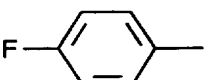
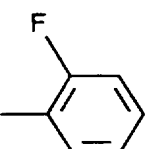
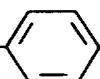

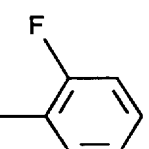
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-S-CH <sub>2</sub> - 
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
		-SH
		-SCH <sub>3</sub>
		-S-CH <sub>2</sub> - 
		-S-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>

Tabelle 1 - Fortsetzung

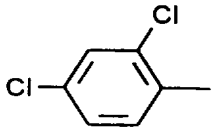
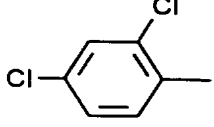
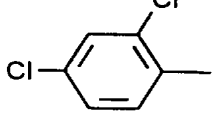

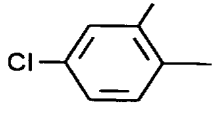
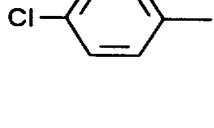
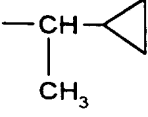
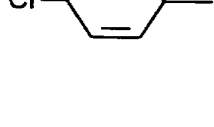
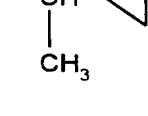
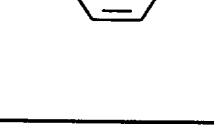
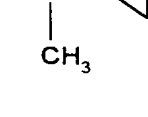

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-SH
	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-SCH <sub>3</sub>
	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-S-CH <sub>2</sub> - 
	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	-S-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
		-SH
		-SCH <sub>3</sub>
		-S-CH <sub>2</sub> - 

Tabelle 1 - Fortsetzung

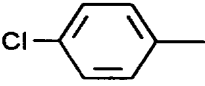
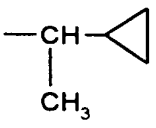
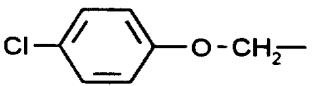
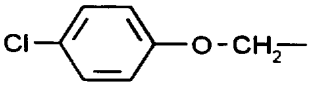
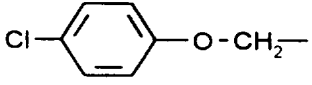

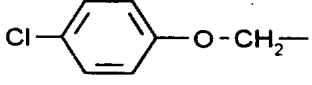
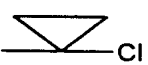



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
		-S-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SH
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-S-CH <sub>2</sub> - 
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
Cl <sub>2</sub> CH-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SH
Cl <sub>2</sub> CH-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>
Cl <sub>2</sub> CH-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		-SH
Cl <sub>2</sub> CH-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		-SCH <sub>3</sub>
Cl <sub>2</sub> CH-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		-SH
Cl <sub>2</sub> CH-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		-SCH <sub>3</sub>

Tabelle 1 - Fortsetzung

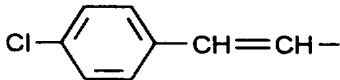
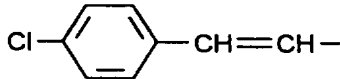
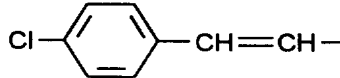

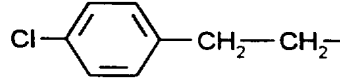

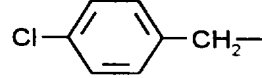

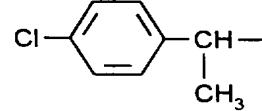

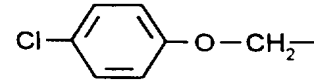


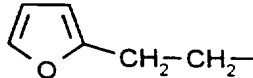
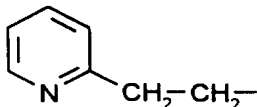
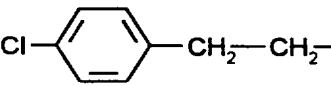
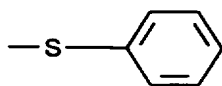
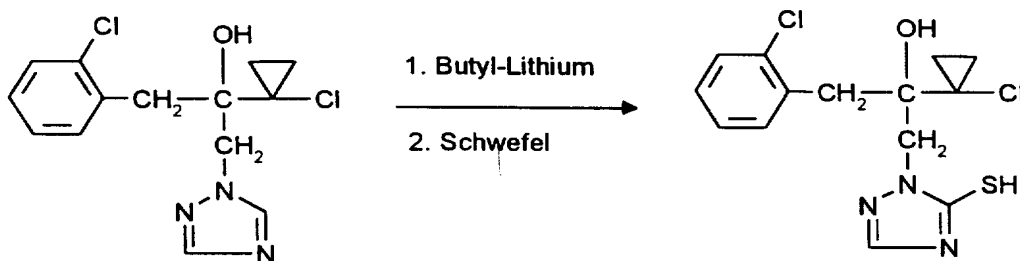
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SH
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>
		-SCH <sub>3</sub>
		-SCH <sub>3</sub>
		-SCH <sub>3</sub>
		-SCH <sub>3</sub>
		-SCH <sub>3</sub>
Cl <sub>2</sub> CH-CCl <sub>2</sub> -		-SCH <sub>3</sub>
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>

Tabelle 1 - Fortsetzung

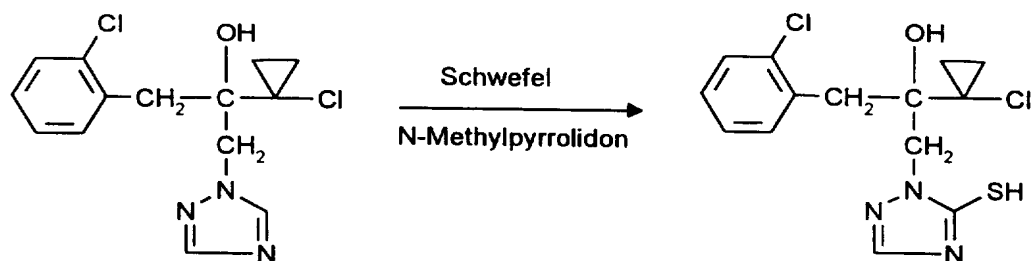
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	

Verwendet man 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff, n-Butyl-lithium als starke Base und Schwefel-Pulver als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a), Variante (α), durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:

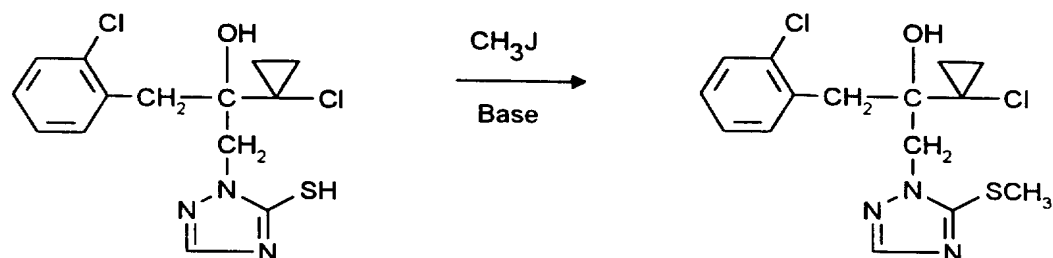


Verwendet man 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlor-phenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff, Schwefel-Pulver als Reaktionskomponente und N-Methyl-pyrrolidon als Verdünnungsmittel, so kann der Verlauf der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a), Variante (β) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:

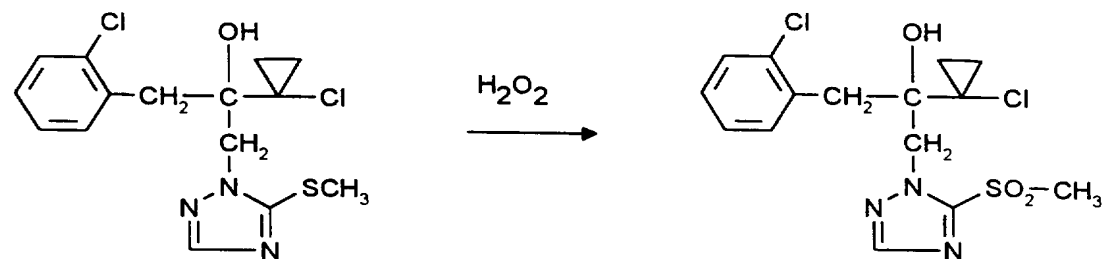
- 30 -



- Verwendet man 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff und Methyljodid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



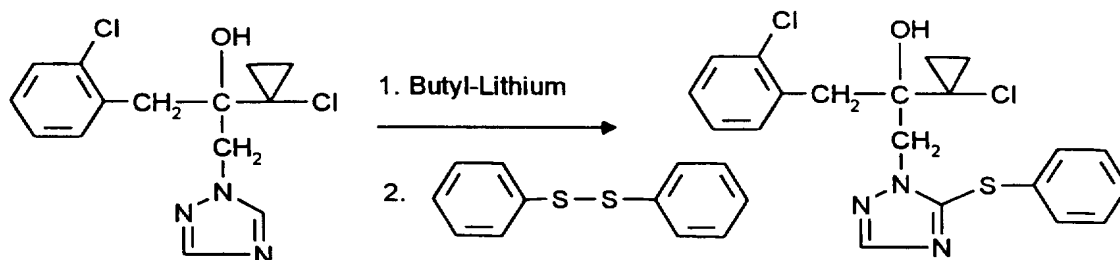
- Verwendet man 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-methylthio-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff und einen Überschuß an Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, so kann der Verlauf der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



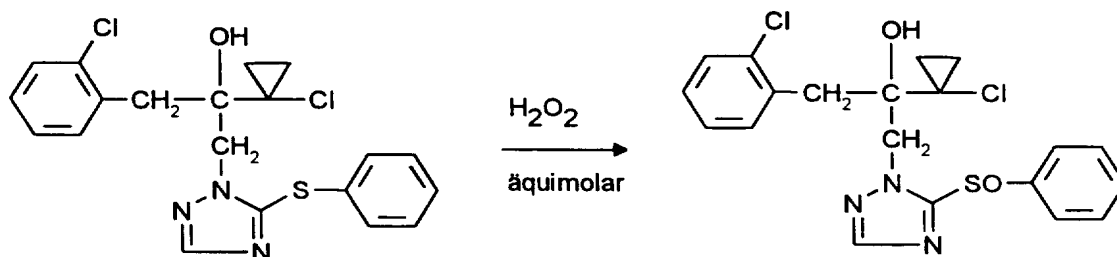
- Verwendet man 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff, n-Butyllithium als starke Base und Diphenyldisulfid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



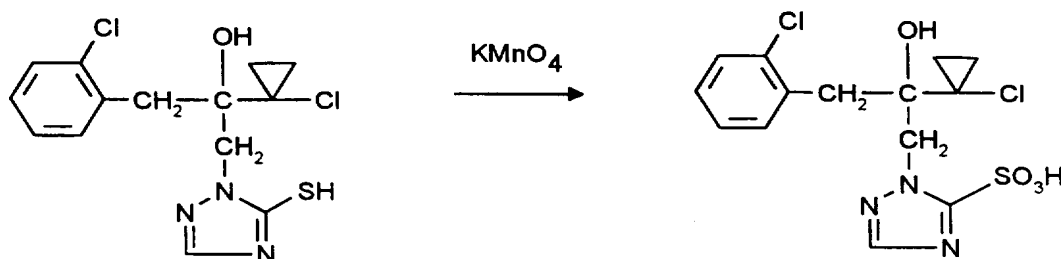
gemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



- 5 Verwendet man 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-phenylthio-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol und setzt dieses mit einer äquimolaren Menge an Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel um, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



- 10 Verwendet man 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff und Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



- 15 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyethyl-triazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die

bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden.

Die Hydroxyethyl-triazole der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. EP-A 0 015 756, EP-A 0 040 345, EP-A  
5 0 052 424, EP-A 0 061 835, EP-A 0 297 345 und EP-A 0 470 463).

Als Basen kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a), Variante ( $\alpha$ ), alle für derartige Reaktionen üblichen, starken Alkalimetall-Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind n-Butyl-lithium, Lithium-diisopropyl-amid, Natriumhydrid, Natriumamid und auch Kalium-tert.-  
10 butylat im Gemisch mit Tetramethylethylen-diamin (= TMEDA).

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a), Variante ( $\alpha$ ), kommen alle für derartige Umsetzungen üblichen inerten organischen Solventien als Verdünnungsmittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether und 1,2-Dimethoxyethan, ferner  
15 flüssiger Ammoniak oder auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid.

Schwefel wird vorzugsweise in Form von Pulver eingesetzt. Zur Hydrolyse verwendet man bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a), Variante ( $\alpha$ ), Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure. In Frage kommen hierbei alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen oder  
20 organischen Säuren. Vorzugsweise verwendbar sind Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salzsäure. Es ist jedoch auch möglich, die Hydrolyse mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung durchzuführen.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a), Variante ( $\alpha$ ), innerhalb eines bestimmten  
25 Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -70°C und +20°C, vorzugsweise zwischen -70°C und 0°C.

Bei der Durchführung aller Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) arbeitet man im allgemeinen unter Normaldruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten. So kommt vor allem bei der Durchführung  
30 der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante ( $\alpha$ ) ein Arbeiten unter erhöhtem Druck in Frage.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante ( $\alpha$ ) setzt man auf 1 Mol an Hydroxyethyl-triazol der Formel (II) im allgemeinen 2 bis 3 Äquivalente, vorzugsweise 2,0 bis 2,5 Äquivalente, an starker Base und anschließend eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuß an Schwefel ein. Die Umsetzung kann unter Schutzgas-atmosphäre, z.B. unter Stickstoff oder Argon, vorgenommen werden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch mit einem in Wasser wenig löslichen organischen Solvens extrahiert, die vereinigten organischen Phasen trocknet und einengt und den verbleibenden Rückstand gegebenenfalls durch Umkristallisation und/oder Chromatographie reinigt.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante ( $\beta$ ) kommen als Verdünnungsmittel alle für derartige Umsetzungen üblichen, hoch siedenden organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Amide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, außerdem heterocyclische Verbindungen, wie N-Methyl-pyrrolidon, und auch Ether, wie Diphenylether.

Schwefel wird auch bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach der Variante ( $\beta$ ) im allgemeinen in Form von Pulver eingesetzt. Nach der Umsetzung kann gegebenenfalls eine Behandlung mit Wasser sowie gegebenenfalls mit Säure vorgenommen werden. Diese wird so durchgeführt wie die Hydrolyse bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach der Variante ( $\alpha$ ).

Die Reaktionstemperaturen können auch bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante ( $\beta$ ) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 150°C und 300°C, vorzugsweise zwischen 180°C und 250°C.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante ( $\beta$ ) setzt man auf 1 Mol an Hydroxyethyl-triazol der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 5 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 3 Mol an Schwefel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch mit einem in Wasser nur wenig löslichen organischen Solvens extrahiert, die vereinigten organischen Phasen trocknet und

einengt und den verbleibenden Rückstand gegebenenfalls nach üblichen Methoden, wie Umkristallisation oder Chromatographie, von eventuell vorhandenen Verunreinigungen befreit.

5 Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangssubstanzen benötigten Verbindungen der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Stoffe.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in der zweiten Stufe als Reaktionskomponenten benötigten Halogen-Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

10  $R^4$  steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,

oder  
15 für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,

oder  
20 für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei jeder dieser Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen.

25  $R^4$  steht besonders bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,

oder  
für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,

oder

5 für Phenylalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei jeder dieser Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Trichlormethyl und/oder Trifluor-

methyl.

$R^4$  steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder Propyl, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,

10 oder

für Allyl, But-2-en-yl oder But-3-enyl, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor und/oder Chlor,

oder

15 für Phenylalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, wobei jeder dieser Reste im Phenylteil einfach oder zweifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Trichlormethyl und/oder Trifluormethyl.

Hal steht auch vorzugsweise für Chlor, Brom oder Iod.

20 Die Halogen-Verbindungen der Formel (III) sind bekannt.

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid, oder auch Ammonium-

25 hydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetallacetate wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

30

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.-butyl-ether, Ethylenglykol-dimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, ferner Nitrile, wie Acetonitril, und außerdem stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 Mol an Triazolyl-Derivat der Formel (Ia) im allgemeinen 1 bis 2 Mol an Halogen-Verbindung der Formel (III) sowie eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuß an Säurebindemittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch mit wäßriger Base und einem mit Wasser wenig mischbaren organischen Lösungsmittel versetzt, die organische Phase abtrennt, trocknet und einengt. Das erhaltene Produkt kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, z.B. durch Umkristallisation, von noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Die bei der Durchführung der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangssubstanzen benötigten Verbindungen der Formel (Ib) sind erfindungsgemäße Stoffe.

Als Oxidationsmittel kommen bei der Durchführung der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle zur Oxidation von Schwefel üblichen Substanzen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Wasserstoffperoxid und Persäuren, wie Peressigsäure und meta-Chlor-perbenzoesäure, und außerdem anorganische Salze, wie Kaliumpermanganat.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen Solventien in Betracht. Verwendet man Wasserstoffperoxid oder Persäuren als Oxidationsmittel, so setzt man vorzugsweise Essigsäure oder Eisessig als Verdünnungsmittel ein. Arbeitet man mit Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel, so

kommen vorzugsweise Wasser oder Alkohole, wie tert.-Butanol, als Solventien in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C.

Bei der Durchführung der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 Mol an Verbindung der Formel (Ib) im allgemeinen eine äquivalente Menge oder einen Überschuß an Oxidationsmittel ein. Ist die Herstellung von SO-Verbindungen gewünscht, so arbeitet man im allgemeinen mit äquimolaren Mengen. Ist die Synthese von SO<sub>2</sub>-Verbindungen beabsichtigt, so wählt man einen Überschuß an Oxidationsmitteln. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man mit Eis oder Wasser verdünnt, gegebenenfalls durch Zugabe von Base alkalisch stellt, mit einem mit Wasser wenig mischbaren, organischen Solvens extrahiert, die vereinigten organischen Phasen trocknet und einengt und das entstehende Produkt gegebenenfalls umkristallisiert. Arbeitet man mit Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung, so verfährt man im allgemeinen in der Weise, daß man den Feststoff abfiltriert, wäscht und trocknet.

Die bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Reaktionskomponenten benötigten Diaryldisulfide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert.

R<sup>5</sup> steht vorzugsweise für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen.

R<sup>5</sup> steht besonders bevorzugt für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Trichlormethyl und/oder Trifluormethyl.

R<sup>5</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Phenyl, das einfach oder zweifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Trichlormethyl und/oder Trifluormethyl.

5 Die Diaryl-disulfide der Formel (IV) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

Als starke Basen kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle diejenigen starken Basen in Betracht, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) genannt wurden.

10 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle diejenigen Solventien in Betracht, die schon im Zusammenhang mit der Beschreibung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) genannt wurden.

15 Auch die übrigen Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitungsmethoden bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) entsprechen denjenigen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) genannt wurden.

20 Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen als Oxidationsmittel alle diejenigen Oxidantien in Betracht, die schon im Zusammenhang mit der Beschreibung der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) genannt wurden.

25 Auch die Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitungsmethoden sind bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) analog zu denjenigen, die schon im Zusammenhang mit der Beschreibung der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) genannt wurden. Gleiches gilt für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c).

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Triazolyl-Derivate der Formel (I) können in Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe überführt werden.



Zur Herstellung von Säureadditions-Salzen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Säuren in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Säureadditions-Salze als bevorzugte Säuren genannt wurden.

- 5 Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten  
10 organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Salze von Metallen in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Metallsalz-Komplexe als bevorzugte Metallsalze genannt wurden.

- 15 Die Metallsalz-Komplexe der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der Formel (I). Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisation reinigen.
- 20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

- Fungizide werden im Pflanzenschutz eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes,  
25 Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

- Xanthomonas-Arten, wie *Xanthomonas oryzae*;  
30 Pseudomonas-Arten, wie *Pseudomonas lachrymans*;

- Erwinia-Arten, wie *Erwinia amylovora*;  
Pythium-Arten, wie *Pythium ultimum*;  
Phytophthora-Arten, wie *Phytophthora infestans*;  
Pseudoperonospora-Arten, wie *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora*  
5 *cubensis*;  
Plasmopara-Arten, wie *Plasmopara viticola*;  
Peronospora-Arten, wie *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;  
Erysiphe-Arten, wie *Erysiphe graminis*;  
Sphaerotheca-Arten, wie *Sphaerotheca fuliginea*;  
10 *Podosphaera*-Arten, wie *Podosphaera leucotricha*;  
Venturia-Arten, wie *Venturia inaequalis*;  
Pyrenophora-Arten, wie *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*;  
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);  
Cochliobolus-Arten, wie *Cochliobolus sativus*;  
15 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);  
Uromyces-Arten, wie *Uromyces appendiculatus*;  
Puccinia-Arten, wie *Puccinia recondita*;  
Tilletia-Arten, wie *Tilletia caries*;  
Ustilago-Arten, wie *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;  
20 *Pellicularia*-Arten, wie *Pellicularia sasakii*;  
Pyricularia-Arten, wie *Pyricularia oryzae*;  
Fusarium-Arten, wie *Fusarium culmorum*;  
Botrytis-Arten, wie *Botrytis cinerea*;  
Septoria-Arten, wie *Septoria nodorum*;  
25 *Leptosphaeria*-Arten, wie *Leptosphaeria nodorum*;  
Cercospora-Arten, wie *Cercospora canescens*;  
Alternaria-Arten, wie *Alternaria brassicae*;  
*Pseudocercospora*-Arten, wie *Pseudocercospora herpotrichoides*.

30 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von *Pyricularia oryzae* und *Pellicularia sasakii* an Reis sowie zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie *Pseudocercospora*, Erysiphe- und *Fusarium*-Arten.  
35 Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe sehr gut gegen *Venturia* und

Sphaerotheca einsetzen. Sie besitzen darüber hinaus auch eine sehr gute in-vitro Wirkung.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,  
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,  
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,  
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,  
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,  
Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,  
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,  
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,

- Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,  
Trichoderma, wie Trichoderma viride,  
Escherichia, wie Escherichia coli,  
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,  
5 Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für  
10 Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder  
15 Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie  
20 Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit  
25 verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde  
30 und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl,  
35 Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder

schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Verwendung im Pflanzenschutz als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen beispielsweise die folgenden Stoffe infrage.

**Fungizide:**

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid;(E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino

- [alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat, 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,  
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S,  
Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,  
5 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,  
Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin,  
10 Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil,  
15 Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox, Guazatine,  
Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,  
20 Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,  
Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,  
25 Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,  
30 Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin,  
35 Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram.

**Bakterizide:**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

**5 Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

- Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
- 10 Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,
- Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin,
- 15 Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
- Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,
- 20 Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
- Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,
- Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate,
- 25 Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,
- HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
- Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivemectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,
- 30 Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,
- Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram
- Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,  
5 Quinalphos,  
RH 5992,  
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,  
Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb,  
10 Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

15 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe  
20 nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

25 Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

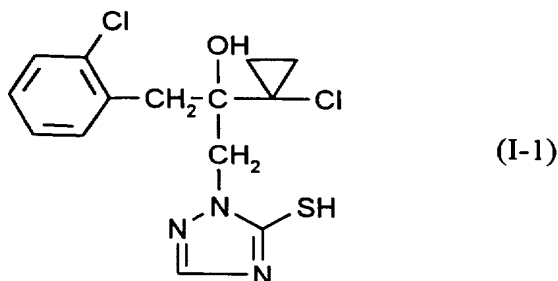
30 Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich.



Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75 %.

- 5 Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gewichts-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gewichts-% bezogen auf das zu schützende Material.
- 10 Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäß im Materialschutz zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der daraus herstellbaren Mittel, Konzentrate oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. dem zusätzlichen Schutz vor
- 15 Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe gehen aus den folgenden Beispielen hervor.

**Herstellungsbeispiele****Beispiel 1****Variante α:**

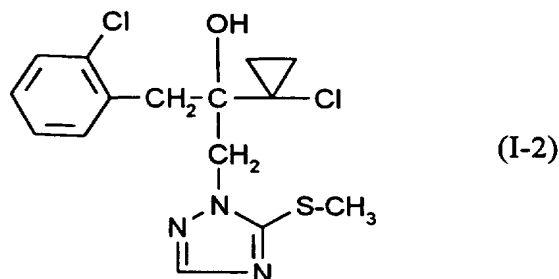
- 5 Ein Gemisch aus 3,12 g (10 mMol) 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol und 45 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei -20°C mit 8,4 ml (21 mMol) n-Butyl-lithium in Hexan versetzt und 30 Minuten bei 0°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf -70°C abgekühlt, mit 0,32 g (10 mMol) Schwefel-Pulver versetzt und 30 Minuten bei -70°C gerührt. Es wird
- 10 auf -10°C erwärmt, mit Eiswasser versetzt und durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Man extrahiert mehrfach mit Essigsäureethylester, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Man erhält auf diese Weise 3,2 g (93 % der Theorie) an 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol in Form einer Festsubstanz, die nach
- 15 Umkristallisation bei 138-139°C schmilzt.

**Variante β:**

- Ein Gemisch aus 3,12 g (10 mmol) 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlor-phenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, 0,96 g (30 mmol) Schwefel-Pulver und 20 ml
- 20 absolutem N-Methyl-pyrrolidon wird unter Rühren 44 Stunden auf 200°C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck (0,2 mbar) eingeeengt. Das dabei anfallende Rohprodukt (3,1 g) wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise 0,7 g (20 % der Theorie) an 2-(1-

Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol  
in Form einer Festsubstanz vom Schmelzpunkt 138-139°C.

### Beispiel 2

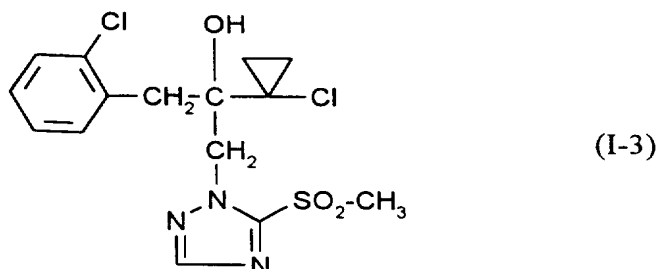


- 5 Ein Gemisch aus 3,43 g (10 mMol) 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, 20 ml absolutem Acetonitril und 1,38 g (10 mMol) Kaliumcarbonat wird mit 0,93 ml (15 mMol) Methyljodid versetzt und 5 Stunden bei 40°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter, wäßriger Natriumcarbonat-Lösung versetzt und mehrfach mit
- 10 Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Man erhält auf diese Weise 3,4 g (95 % der Theorie) an 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-methylthio-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol in Form eines Öles.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>, TMS):

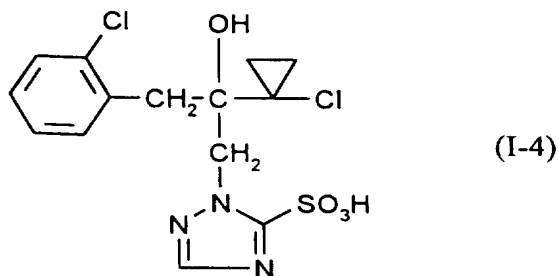
- 15  $\delta$  = 0,6-1,05 (m, 4H); 2,7 (s, 3H); 3,35 (AB, 2H); 4,4 (AB, 2H); 4,7 (OH); 7,2-7,6 (m, 4H); 7,9 (s, 1H).

### Beispiel 3

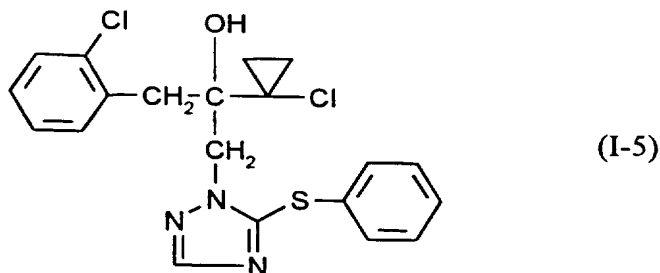


Eine Lösung von 3,57 g (10 mMol) 2-(1-Chlorcyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-methylthio-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol in 40 ml Eisessig wird bei 90°C unter Rühren tropfenweise mit 4 ml wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung (35 %ig) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe noch 30 Minuten bei 90°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Eis versetzt und durch Hinzufügen von wäßriger Natronlauge alkalisch eingestellt. Man extrahiert mehrfach mit Essigsäureethylester, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Das dabei verbleibende, langsam kristallisierende Produkt wird abgesaugt. Man erhält auf diese Weise 2,0 g (51 % der Theorie) an 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-methylsulfonyl-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol in Form einer Festsubstanz, die bei 125-128°C schmilzt.

#### Beispiel 4

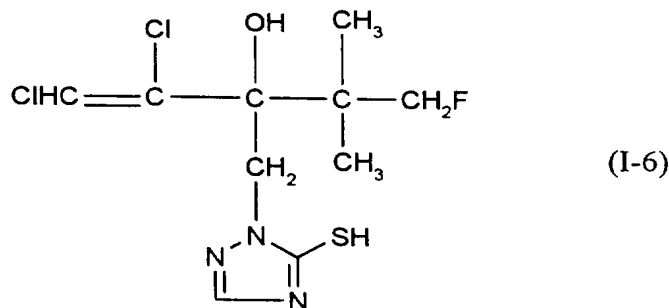


Ein Gemisch aus 1,71 g (5 mMol) 2-(1-Chlorcyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, 1,58 g (10 mMol) Kaliumpermanganat und 20 ml Wasser wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält auf diese Weise 2,0 g (100 % der Theorie) an 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-sulfo-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol in Form einer Festsubstanz, die bei 68-70°C schmilzt.

**Beispiel 5**

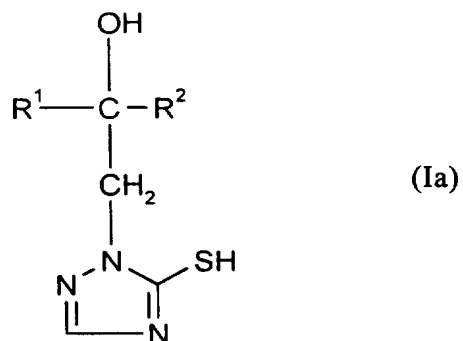
- Ein Gemisch aus 3,12 g (10 mMol) 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol und 45 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei -20°C mit 8,4 ml (21 mMol) n-Butyl-lithium in Hexan versetzt und 30 Minuten bei 0°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf -70°C abgekühlt, mit 2,18 g (10 mMol) Diphenyl-disulfid versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Man rührt noch weitere 19 Stunden bei Raumtemperatur, verdünnt mit Essigsäureethylester und schüttelt mehrfach mit gesättigter, wäßriger Natriumcarbonat-Lösung aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der verbleibende Rückstand von 4,2 g wird mit einem Gemisch Petrolether/Essigsäureethylester = 2:1 über 500 g Kieselgel chromatographiert. Nach dem Eindampfen des Eluates erhält man 3,5 g (84 % der Theorie) an 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-phenylthio-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol in Form eines Öles.

Massenspektrum (CI): 420 (M+H<sup>+</sup>)

**Beispiel 6**

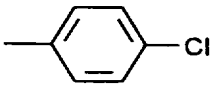
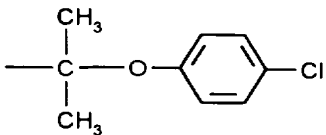
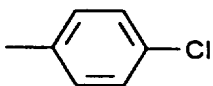
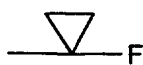
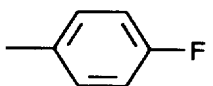

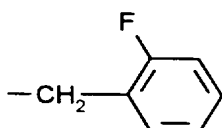
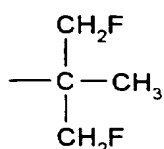
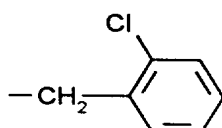

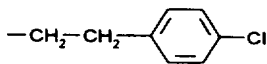
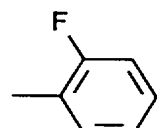
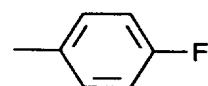
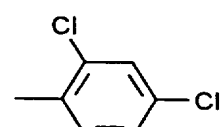
- 52 -

- Ein Gemisch aus 1,41 g (5 mMol) 1,2-Dichlor-4,4-dimethyl-5-fluor-3-hydroxy-3-[(1,2,4-triazol-1-yl)-methyl]-1-penten und 25 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei -70°C mit 4 ml (10 mMol) n-Butyl-lithium in Hexan versetzt und eine Stunde bei -70°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit 0,19 g (6 mMol)
- 5 Schwefel-Pulver versetzt und 4 Stunden bei -70°C gerührt. Anschließend wird hydrolysiert, indem man 1 ml Methanol und 1 ml Essigsäure bei -70°C hinzufügt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst mit Essigsäureethylester verdünnt und dann mehrfach mit gesättigter, wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem
- 10 Druck eingeeengt. Das anfallende Rohprodukt (1,7 g) wird durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus Petrolether und Essigsäureethylester = 1:1 als Laufmittel gereinigt. Man erhält auf diese Weise 0,5 g (32 % der Theorie) an 1,2-Dichlor-4,4-dimethyl-5-fluor-3-hydroxy-3-[(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-methyl]-1-penten in Form einer Festsubstanz vom Schmelzpunkt 162-164°C.
- 15 Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Stoffe hergestellt.

**Tabelle 2**

Bsp.-Nr.	Verbind.-Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physik. Konstante
7	(I-7)	—CCl=CHCl	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fp. 168-169°C
8	(I-8)			GC/MS (Cl):376 (M+H <sup>+</sup> )
9	(I-9)			Fp. 163-164°C
10	(I-10)	—CH <sub>2</sub> —O—	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fp. 127°C
11	(I-11)			Öl
12	(I-12)			GC/MS (Cl):340 (M+H <sup>+</sup> )

**Tabelle 2** (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	Verbind.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physik. Konstante
13	(I-13)			GC/MS (Cl):424 (M+H <sup>+</sup> )
14	(I-14)			Fp. 168°C
15	(I-15)			GC/MS (Cl):314 (M+H <sup>+</sup> )
16	(I-16)			GC/MS (Cl):346 (M+H <sup>+</sup> )
17	(I-17)			Fp. 115- 118°C
18	(I-18)		-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	GC/MS (Cl):340 (M+H <sup>+</sup> )
19	(I-19)			GC/MS (Cl):334 (M+H <sup>+</sup> )
20	(I-20)		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	*)



- 55 -

\*) Die Verbindung ist durch folgende Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) charakterisiert:

$\delta =$  0,8 (t, 3H); 0,85 (m, 2H); 1,25 (m, 2H); 1,8 (m, 1H); 2,55 (m, 1H);  
4,6 (OH); 4,9 (AB, 2H); 7,2 (dd, 1H); 7,35 (d, 1H); 7,7 (s, 1H);  
7,75 (d, 1H); 12,3 (5H) ppm

5

**Verwendungsbeispiele****Beispiel A**

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

- 5      Lösungsmittel:      10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon  
      Emulgator:        0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10      Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp.hordei bestäubt.

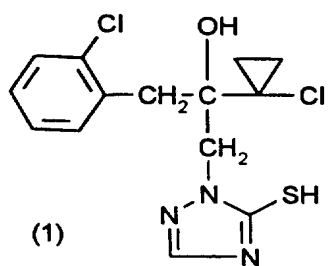
- 15      Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

**Tabelle A**

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffaufwandmenge von 250 g/ha
<p><u>Erfindungsgemäß:</u></p> <p>(1)</p>  <chem>Clc1ccccc1CC(O)(C1CC1Cl)CN2C=NC(=N2)S</chem>	100

**Beispiel B**

Erysiphe-Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator: 10 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Menge. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f.sp.tritici bestäubt.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

- 15 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

**Tabelle B**

Erysiphe-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffaufwandmenge von 250 g/ha
<p><u>Erfindungsgemäß:</u></p> <p>(1)</p> <chem>Clc1ccccc1CC(O)(C1CC1Cl)CC2=NN=C(S)N2</chem>	100

**Beispiel C**

Pseudocercospora herpotrichoides-Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen an der Halmbasis mit Sporen von Pseudocercospora herpotrichoides inokuliert.

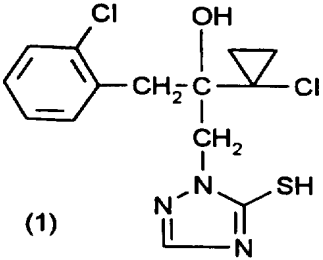
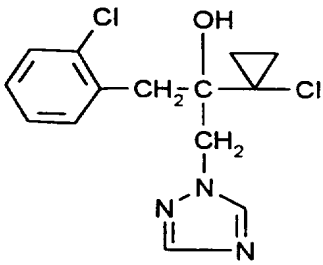
Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 10°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

21 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

- 15 Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

**Tabelle C**

Pseudocercospora herpotrichoides-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffaufwandmenge von 25 g/ha
<p><u>Erfindungsgemäß:</u></p> <div><p>(1)</p></div>	100
<p><u>Bekannt aus EP-A 0 297 345:</u></p> <div></div>	75

**Beispiel D**

*Fusarium nivale* (var. *nivale*) - Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von *Fusarium nivale* var. *nivale* besprüht.

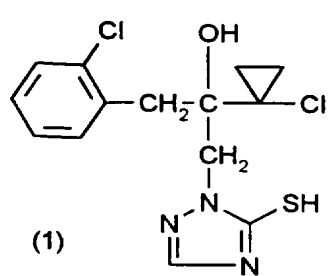
- 15 Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus unter lichtdurchlässigen Inkubationshauben bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 100 % aufgestellt.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.



**Tabelle D**

Fusarium nivale (var. nivale) - Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffaufwandmenge von 250 g/ha
<p><u>Erfindungsgemäß:</u></p> <div><p>(1)</p></div>	100

**Beispiel E**

Fusarium culmorum-Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Fusarium culmorum besprüht.

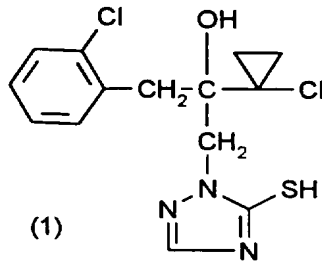
- 15 Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus unter lichtdurchlässigen Inkubationshauben bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 100 % aufgestellt.

4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus den folgenden Tabellen hervor.

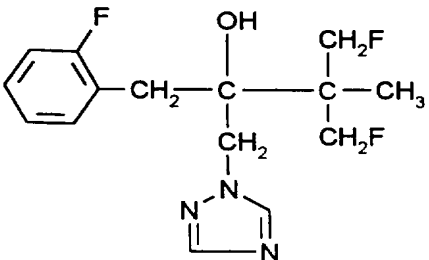
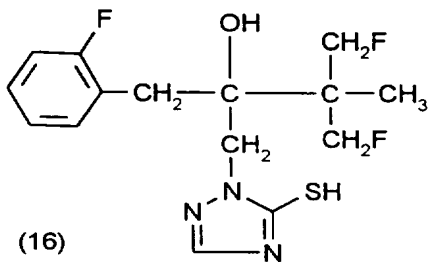
**Tabelle E-1**

Fusarium culmorum-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffaufwandmenge von 250 g/ha
<p><u>Erfindungsgemäß:</u></p> <div><p>(1)</p></div>	100

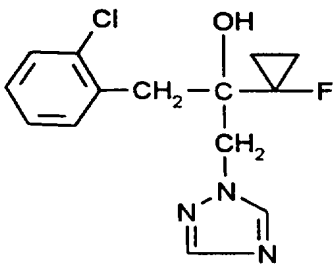
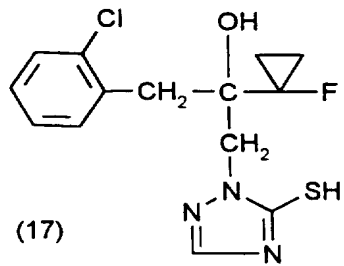
**Tabelle E-2**

Fusarium culmorum-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffaufwandmenge von 25 g/ha
<p><u>Bekannt aus EP-A 0 461 502:</u></p> <div></div>	50
<p><u>Erfindungsgemäß:</u></p> <div></div> <p>(16)</p>	75

**Tabelle E-3**

Fusarium culmorum-Test (Weizen) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffaufwandmenge von 125 g/ha
<p><u>Bekannt aus EP-A 0 564 810:</u></p> 	88
<p><u>Erfindungsgemäß:</u></p>  <p>(17)</p>	100

**Beispiel F****Pellicularia-Test (Reis)**

Lösungsmittel: 12,5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

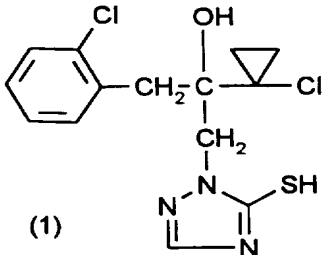
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf Wirksamkeit werden junge Reispflanzen im 3- bis 4-Blattstadium tropfnaß gespritzt. Die Pflanzen verbleiben bis zum Antrocknen im Gewächshaus. Anschließend werden die Pflanzen mit *Pellicularia sasakii* inokuliert und bei 25°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

5 bis 8 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung des Krankheitsbefalles.

- 15 Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

**Tabelle F****Pellicularia-Test (Reis)**

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
<p><u>Erfindungsgemäß:</u></p> <div><p>(1)</p></div>	0,025	100

**Beispiel G**

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

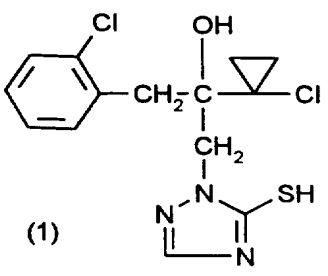
Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelagess werden die Pflanzen mit Konidien des Pilzes *Sphaerotheca fuliginea* bestäubt.
- Die Pflanzen werden anschließend bei 23 bis 24°C und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 75 % im Gewächshaus aufgestellt.
- 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.
- 15 Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.



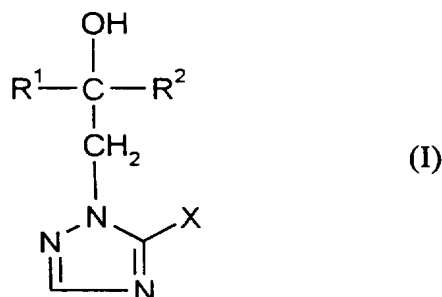
**Tabelle G**

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffaufwandmenge von 1 ppm
<p><u>Erfindungsgemäß:</u></p> <div><p>(1)</p></div>	100

**Patentansprüche**

## 1. Triazolyl-Derivate der Formel



in welcher

5  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aroxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls  
 10 substituiertes Heteroaryl stehen und

X für die Gruppierungen  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SR}^3$ ,  $-\text{SO}-\text{R}^3$ ,  $-\text{SO}_2-\text{R}^3$  oder  $-\text{SO}_3\text{H}$  steht,

worin

15  $\text{R}^3$  für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe.

## 2. Triazolyl-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in denen

20  $\text{R}^1$  für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkoxy

mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoximino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

oder

5           R<sup>1</sup>   für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

oder

10           R<sup>1</sup>   für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder

15           R<sup>1</sup>   für Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

20

25

30

oder

5 für Aralkenyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkenylteil steht, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder

20 R<sup>1</sup> für Aroxyalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Oxyalkylteil steht, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder

35 R<sup>1</sup> für Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

5 Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder  
15 R<sup>1</sup> für einen gegebenenfalls benzanellierten fünf- oder sechsgliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Formyl, Dialkoxymethyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jeder Alkoxygruppe, Acyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

25 R<sup>2</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoximino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

oder  
30 R<sup>2</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach,

- 76 -

gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

oder

5             $R^2$     für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

oder

10            $R^2$     für Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

25

oder

•

30

für Aralkenyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkenylteil steht, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschie-

5           denen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder

10           R<sup>2</sup>   für Aroxyalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Oxyalkylteil steht, wobei der Arylteil jeweils einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder

25           R<sup>2</sup>   für Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil,

30

Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano,

oder

- 5  $R^2$  für einen gegebenenfalls benzanellierten fünf- oder sechsgliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkinyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Formyl, Dialkoxymethyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jeder Alkoxygruppe, Acyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Nitro und/oder Cyano, und
- 10
- 15
- 20 X für die Gruppierungen -SH, -SR<sup>3</sup>, -SO-R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>-R<sup>3</sup> oder -SO<sub>3</sub>H steht, worin
- $R^3$  für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,
- oder
- 25  $R^3$  für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach bis dreifach durch Fluor und/oder Chlor substituiert sein kann,
- oder
- 30  $R^3$  für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei jeder dieser Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen



und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen,

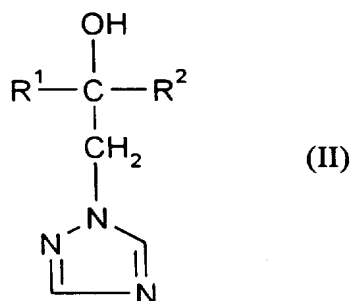
oder

$R^3$  für Phenyl steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen.

3. Verfahren zur Herstellung von Triazolyl-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1

sowie von deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Hydroxyethyl-triazole der Formel



in welcher

$R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

$\alpha$ ) nacheinander mit starken Basen und Schwefel in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und dann mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure hydrolysiert,

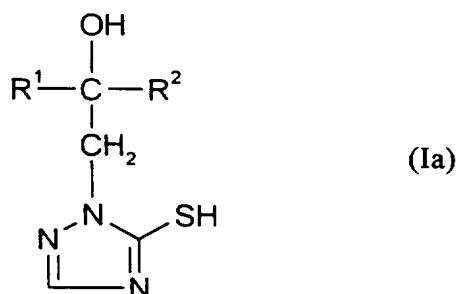
20

oder

$\beta$ ) mit Schwefel in Gegenwart eines hoch siedenden Verdünnungsmittels umgesetzt und dann gegebenenfalls mit Wasser sowie gegebenenfalls mit Säure behandelt,

- 80 -

und gegebenenfalls die nach den Varianten ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) entstehenden Verbindungen der Formel



in welcher

5  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogen-Verbindungen der Formel



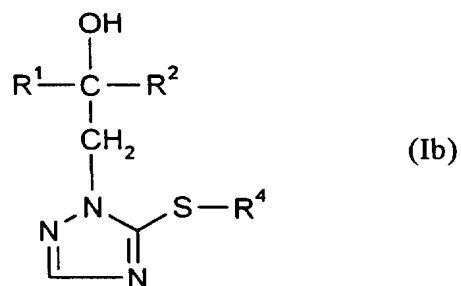
in welcher

10  $\text{R}^4$  für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl, gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkenyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und

$\text{Hal}$  für Chlor, Brom oder Iod steht,

15 in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel

- 81 -



in welcher

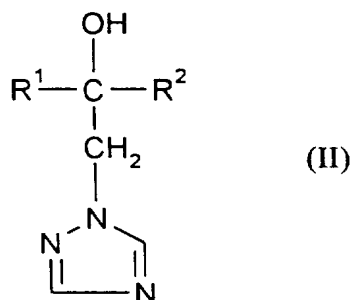
$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Oxidationsmitteln in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

5

oder

b) Hydroxyethyl-triazole der Formel



in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

nacheinander mit starken Basen und Diaryl-disulfiden der Formel

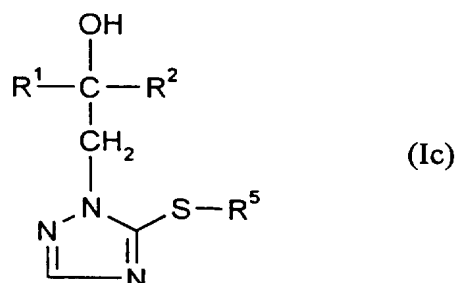


in welcher

$\text{R}^5$  für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

- 82 -

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel



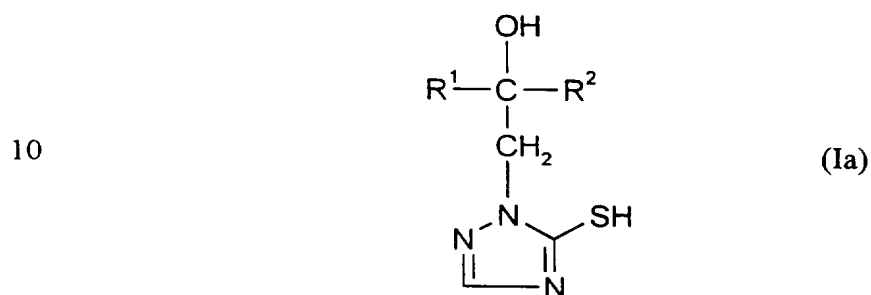
in welcher

5  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^5$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Oxidationsmitteln in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

c) Triazolyl-Derivate der Formel



in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Kaliumpermanganat in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

15 und gegebenenfalls anschließend an die erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

4. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Triazolyl-Derivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. an einem Säureadditions-Salz oder Metallsalz-Komplex eines Triazolyl-Derivates der Formel (I).
5. Verwendung von Triazolyl-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1 sowie von deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.
6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen im Pflanzenschutz und im Materialschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Triazolyl-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
7. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Triazolyl-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nat. Application No

PC1/EP 95/04392

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D249/12 C07D401/06 C07D405/06 A01N43/653

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 251 086 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 7 January 1988 see the whole document, in particular example 1278-1354, 1456-1459 and 1462-1467, as pages 126-144	1-7
A	EP,A,0 564 810 (BAYER AG) 13 October 1993 cited in the application see the whole document	1-7
A	EP,A,0 461 502 (BAYER AG) 18 December 1991 cited in the application see the whole document	1-7
A	EP,A,0 297 345 (BAYER AG) 4 January 1989 cited in the application see the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 1996

Date of mailing of the international search report

11. 03. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/EP 95/04392

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-251086	07-01-88	AU-B- 612578	18-07-91
		AU-B- 7454887	24-12-87
		CN-A- 1070908	14-04-93
		DE-A- 3784787	22-04-93
		DE-T- 3784787	20-01-94
		FI-C- 90769	25-03-94
		NO-B- 174550	14-02-94
		NO-B- 174255	27-12-93
		US-A- 4952232	28-08-90
		US-A- 4965280	23-10-90
		US-A- 4965281	23-10-90
		JP-A- 63060975	17-03-88
		US-A- 5084465	28-01-92
EP-A-564810	13-10-93	DE-A- 4208050	23-09-93
		BR-A- 9301151	21-09-93
		DE-D- 59300018	08-12-94
		ES-T- 2063590	01-01-95
		JP-A- 6049043	22-02-94
		US-A- 5462955	31-10-95
EP-A-461502	18-12-91	DE-A- 4018927	19-12-91
		JP-A- 4230270	19-08-92
		US-A- 5216006	01-06-93
		US-A- 5288883	22-02-94
EP-A-297345	04-01-89	DE-A- 3812967	05-01-89
		AU-B- 603677	22-11-90
		AU-B- 1741788	05-01-89
		CA-A- 1337989	23-01-96
		DE-A- 3865112	31-10-91
		IE-B- 60840	24-08-94
		JP-A- 1022857	25-01-89
		JP-B- 6072139	14-09-94
		US-A- 4913727	03-04-90
		US-A- 4980488	25-12-90
		US-A- 5034052	23-07-91
		US-A- 4990677	05-02-91
		US-A- 4988819	29-01-91
		US-A- 5097047	17-03-92

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC I/EP 95/04392

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07D249/12 C07D401/06 C07D405/06 A01N43/653

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 251 086 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 7.Januar 1988 siehe das ganze Dokument, insbesondere Beispiele 1278-1354, 1456-1459 und 1462-1467, sowie Seiten 126-144 ---	1-7
A	EP,A,0 564 810 (BAYER AG) 13.Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	EP,A,0 461 502 (BAYER AG) 18.Dezember 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-7
A	EP,A,0 297 345 (BAYER AG) 4.Januar 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11. 03. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, M



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-251086	07-01-88	AU-B- 612578	18-07-91
		AU-B- 7454887	24-12-87
		CN-A- 1070908	14-04-93
		DE-A- 3784787	22-04-93
		DE-T- 3784787	20-01-94
		FI-C- 90769	25-03-94
		NO-B- 174550	14-02-94
		NO-B- 174255	27-12-93
		US-A- 4952232	28-08-90
		US-A- 4965280	23-10-90
		US-A- 4965281	23-10-90
		JP-A- 63060975	17-03-88
		US-A- 5084465	28-01-92
EP-A-564810	13-10-93	DE-A- 4208050	23-09-93
		BR-A- 9301151	21-09-93
		DE-D- 59300018	08-12-94
		ES-T- 2063590	01-01-95
		JP-A- 6049043	22-02-94
		US-A- 5462955	31-10-95
EP-A-461502	18-12-91	DE-A- 4018927	19-12-91
		JP-A- 4230270	19-08-92
		US-A- 5216006	01-06-93
		US-A- 5288883	22-02-94
EP-A-297345	04-01-89	DE-A- 3812967	05-01-89
		AU-B- 603677	22-11-90
		AU-B- 1741788	05-01-89
		CA-A- 1337989	23-01-96
		DE-A- 3865112	31-10-91
		IE-B- 60840	24-08-94
		JP-A- 1022857	25-01-89
		JP-B- 6072139	14-09-94
		US-A- 4913727	03-04-90
		US-A- 4980488	25-12-90
		US-A- 5034052	23-07-91
		US-A- 4990677	05-02-91
		US-A- 4988819	29-01-91
		US-A- 5097047	17-03-92